



Patent  
Attorney's Docket No. 012777-040

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of	)	
	)	
Kazuhiro NAKAMURA et al.	)	Group Art Unit: 2871
	)	
Application No.: 09/818,711	)	Examiner: David Y. Chung
	)	
Filed: March 28, 2001	)	Confirmation No.: 1302
	)	
For: ANTI-GLARE AND ANTI-	)	
REFLECTION FILM, POLARIZING	)	
PLATE, AND IMAGE DISPLAY	)	
DEVICE	)	

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-089180,  
Filed: March 28, 2000;  
Japanese Patent Application No. 2000-095893,  
Filed: March 30, 2000;  
Japanese Patent Application No. 2000-095899,  
Filed: March 30, 2000; and  
Japanese Patent Application No. 2000-333483,  
Filed: October 31, 2000.

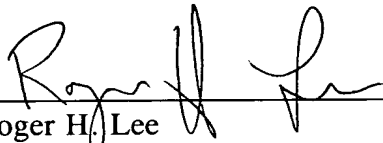
Application No. 09/818,711  
Attorney's Docket No.: 012777-040

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By: \_\_\_\_\_

  
Roger H. Lee  
Registration No. 46,317

P.O. Box 1404  
Alexandria, VA 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: September 30, 2003

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-089180

出 願 人

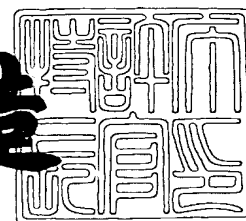
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3031014

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-34339

【提出日】 平成12年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/11

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 中村 和浩

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100105647

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小栗 昌平

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105474

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 本多 弘徳

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108589

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 市川 利光

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 防眩性反射防止フィルム、偏光板、および液晶表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基材上に、防眩層と少なくとも 1 層の低屈折率層とがこの順序で設けられており、5 度入射における鏡面反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 1.2 % 以下であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項 2】 5 度入射における積分反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 2.5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 3】 波長 380 nm から 780 nm の領域における CIE 標準光源 D65 の 5 度入射光に対する正反射光の色味が、CIE 1976  $L^*a^*b^*$  色空間の  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  値がそれぞれ  $L^* \leq 10$ 、 $0 \leq a^* \leq 2$ 、 $-5 \leq b^* \leq 2$  を満たす色味であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 4】 ヘイズ値が 5 ~ 15 % の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 5】 上記低屈折率層が、熱硬化型または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 6】 上記含フッ素樹脂の硬化物からなる低屈折率層の動摩擦係数が 0.03 ~ 0.15 の範囲にあり、かつ水に対する接触角が 90 ~ 120 度の範囲にあることを特徴とする請求項 5 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムを偏光板における偏光層の 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは請求項 7 に記載の防眩性反射防止性偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、防眩性を有する反射防止フィルム、偏光板、およびそれを用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置されている。

## 【0003】

しかしながら、透明支持体上にハードコート層と低屈折率層のみを有する反射防止フィルムでは、反射率を低減するために低屈折率層を十分に低屈折率化しなければならない。例えばトリアセチルセルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのUV硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィルムで450nmから650nmの範囲での平均反射率を1.6%以下にするためには、屈折率を1.40以下にしなければならない。

屈折率が1.40以下の素材としては、無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム等の含フッ素化合物、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらの含フッ素化合物は凝集力がないためディスプレイの最表面に配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。従って、十分な耐傷性を有するためには1.43以上の屈折率を有する化合物が必要であった。

## 【0004】

特開平7-287102号公報には、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は支持体との屈折率差が大きいためにフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう。

## 【0005】

また特開平 7-333404 号公報には、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れる防眩性反射防止膜が記載されているが、CVD 法による酸化珪素膜が必須であるため、塗液を塗布して膜を形成するウェット塗布法と比較して生産性に劣る。さらに、このようにして得られた防眩性反射防止膜の反射防止性は、満足のいくものではなかった。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、支持体上に防眩性層と低屈折率層を形成するだけで、簡便かつ安価に製造可能であり、しかも十分な反射防止性能と耐傷性、さらには防汚性を有し、加えて色味、色むらの少ない防眩性反射防止フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、外光の映り込みが十分に防止され、しかも防汚性、耐傷性に優れた偏光板および液晶表示装置を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記構成の防眩性反射防止フィルム、偏光板および液晶表示装置が提供され、上記目的が達成される。

1. 透明基材上に、防眩層と少なくとも 1 層の低屈折率層とがこの順序で設けられており、5 度入射における鏡面反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 1.2 % 以下であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

2. 5 度入射における積分反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 2.5 % 以下であることを特徴とする上記 1 に記載の防眩性反射防止フィルム。

3. 波長 380 nm から 780 nm の領域における CIE 標準光源 D65 の 5 度入射光に対する正反射光の色味が、CIE 1976 L\* a\* b\* 色空間の L\*、a\*、b\* 値がそれぞれ  $L^* \leq 10$ 、 $0 \leq a^* \leq 2$ 、 $-5 \leq b^* \leq 2$  を満たす色味であることを特徴とする上記 1 または 2 に記載の防眩性反射防止フィルム。

4. ヘイズ値が 5 ~ 15 % の範囲にあることを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれ



かに記載の防眩性反射防止フィルム。

5. 上記低屈折率層が、熱硬化型または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物からなることを特徴とする上記 1～4 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

6. 上記含フッ素樹脂の硬化物からなる低屈折率層の動摩擦係数が 0.03～0.15 の範囲にあり、かつ水に対する接触角が 90～120 度の範囲にあることを特徴とする上記 5 に記載の防眩性反射防止フィルム。

7. 上記 1～6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムを、偏光板における偏光層の 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

8. 上記 1～6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは上記 7 に記載の防眩性反射防止性偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明の防眩性反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。

図 1 に示す態様は本発明の防眩性反射防止フィルムの一例である。この場合の防眩性反射防止フィルム 1 は、トリアセチルセルロースからなる透明支持体 2、ハードコート層 3、防眩層 4、そして低屈折率層 5 の順序の層構成を有する。そして防眩層 4 には樹脂マツト粒子 6 が分散している。

#### 【0009】

本発明の防眩性反射防止フィルムは、5 度入射における鏡面反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 1.2 % 以下、好ましくは 1.1 % 以下である。

また、5 度入射における積分反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 2.5 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 2.3 % 以下である。

#### 【0010】

上記 5 度入射における鏡面反射率、および 5 度入射におけるについて説明する。

5 度入射における鏡面反射率は、サンプルの法線方向 + 5 度から入射した光に対する法線方向 - 5 度で反射した光の強度の割合であり、背景の鏡面反射による映り込みの尺度になる。防眩性反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性付与のために設けた表面凹凸に起因する散乱光の分だけ、法線方向 - 5 度で反射した光の強度は弱くなる。従って、鏡面反射率は防眩性と反射防止性の両方の寄与を反映する測定法といえる。

一方、5 度入射における積分反射率とは、サンプルの法線方向 + 5 度から入射した光に対する全ての方向に反射した光の強度の積分値の割合である。防眩性反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性による反射光の減少が起こらないため、反射防止性だけを反映する測定が可能である。

従って、上記の両方の反射率の 4 5 0 n m から 6 5 0 n m までの波長領域での平均値をそれぞれ 1. 2 % 以下（鏡面反射率）、2. 5 % 以下（積分反射率）とすることにより、防眩性と反射防止性を同時に満足させることが可能になる。

#### 【 0 0 1 1 】

防眩性反射防止フィルムの 5 度入射における鏡面反射率の 4 5 0 n m から 6 5 0 n m までの波長領域での平均値が 1. 2 % を越えると、背景の映り込みが気になり、表示装置の表面フィルムに適用したときの視認性が低下する。

一方、防眩性反射防止フィルムの 5 度入射における積分反射率の 4 5 0 n m から 6 5 0 n m までの波長領域での平均値が 2. 5 % を越えると、表示装置のコントラスト改善効果が少なくなり、防眩性付与のための表面凹凸起因の散乱光により表示画面が白化し、表示装置の表示品位が低下する。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の防眩性反射防止フィルムは、C I E 標準光源 D 6 5 の 5 度入射光に対する正反射光の色味が、C I E 1 9 7 6 L \* a \* b \* 色空間の L \*、a \*、b \* 値で定量化したときに、それぞれ  $L * \leq 10$ 、 $0 \leq a * \leq 2$ 、 $-5 \leq b * \leq 2$  の範囲内に入るように設計されていることが好ましい。これを満たす正反射光の色味はニュートラルな色味である。

C I E 標準光源 D 6 5 の 5 度入射光に対する正反射光の色味は、5 度入射における波長 3 8 0 n m から 7 8 0 n m の領域における鏡面反射率の実測値と光源 D 6 5 の各波長における分光分布の積を算出して得られた分光反射スペクトルから、C I E 1 9 7 6  $L^* a^* b^*$  色空間の  $L^*$  値、 $a^*$  値、 $b^*$  値をそれぞれ算出することで定量化することができる。

$L^*$  値が 1 0 より大きいと、反射防止性が十分でない。 $a^*$  値が 2 より大きいと反射光の赤むらさき色が強く、0 未満では逆に緑色が強くなり好ましくない。また、 $b^*$  値が - 5 未満では青味が強く、2 より大きいと黄色が強くなり好ましくない。

#### 【 0 0 1 3 】

このようなニュートラルな色味の反射光を有し、且つ低反射率を有する防眩性反射防止フィルムは、低屈折率層の屈折率と防眩層のバインダ素材の屈折率のバランスを最適化することで得られる。

一般に 3 層以上の蒸着、スパッタ等による光学薄膜による反射防止膜は、鏡面反射率の平均値を 0 . 3 % 以下まで低減でき、従って  $L^*$  値も 3 以下にまで低減できるが、 $a^*$  値が 1 0 以上、 $b^*$  値が - 1 0 未満の値となり、反射光の色味が非常に強いものとなっていたが、本発明の防眩性反射防止フィルムではこの反射光の色味の点で大幅に改善されている。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の防眩性反射防止フィルムは、好ましくは 5 ~ 1 5 %、より好ましくは 7 ~ 1 3 のヘイズ値を有する。必ずしも防眩性とヘイズ値はリニアに対応しないが、ヘイズ値が 5 % 未満では、十分な防眩性を有する防眩フィルムを得ることはできない。一方、ヘイズ値が 1 5 % より大きいと、表面、内部における散乱が強すぎるため、画像の鮮明性の低下、白化等の問題を引き起こし、好ましくない。

#### 【 0 0 1 5 】

このような特性を有する本発明の防眩性反射防止フィルムを構成する各層について、以下説明する。

本発明の防眩性反射防止フィルムは透明支持体上に、防眩性層を有し、さらにその上に少なくとも 1 層の低屈折率層を有するが、必要に応じ、防眩性層の下層

に平滑なハードコート層を設けることができる。

#### 【0016】

本発明の防眩性反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、アトーン（商品名、J S R（株）製、物質名：ノルボルネン系ポリオレフィン）、ゼオネックス（商品名、日本ゼオン（株）製、物質名：ノルボルネン系ポリオレフィン）等が挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、アトーン、ゼオネックスが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。トリアセチルセルロースの屈折率は1.48である。

液晶表示装置の偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとして、通常トリアセチルセルロースが用いられているので、防眩性反射防止フィルムの透明支持体がトリアセチルセルロースフィルムであると、防眩性反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることができ、好ましい。この場合、防眩性反射防止フィルムの片面に粘着層を設ける等の手段により液晶表示装置のディスプレイの最表面に防眩性反射防止フィルムを保護フィルムとして配置することができる。

#### 【0017】

防眩性層には、バインダーポリマー中に粒径1～10 $\mu$ mのマット粒子および粒径100nm以下の金属酸化物の微粒子が分散していることが好ましい。

防眩性層を形成するマット粒子を除く成分、即ちバインダーポリマーあるいはこれに粒径100nm以下の金属酸化物の微粒子成分が分散した分散体の屈折率は、1.57～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.60～1.80と高屈折率である。この値が小さすぎると反射防止性能が小さくなり、大きすぎると色味が大きくなりすぎてしまうことがある。

#### 【0018】

このような防眩性層は、高屈折率バインダーポリマー中に分散する粒径1～1

0  $\mu\text{m}$  のマット粒子によって、光の内部散乱が生じるために、防眩性層での光学干渉の影響を生じない。上記粒径のマット粒子を有しない高屈折率防眩性層では、防眩性層と支持体との屈折率差による光学干渉のために、反射率の波長依存性において反射率の大きな振幅が見られ、結果として反射防止効果が悪化し、同時に色むらが発生する。

#### 【0019】

バインダーポリマーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。

また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。

高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、および窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

#### 【0020】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニル

スルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。

【0021】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。

【0022】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、微粒子、および光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤を含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性層を形成することができる。

【0023】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポシキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポシキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポシキシ化合物、微粒子、および光酸発生剤あるいは熱酸発生剤を含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性層を形成することができる。

【0024】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シ

アノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。即ち、架橋性官能基とは、上記官能基に限らず官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

#### 【0025】

防眩性層には、防眩性付与と防眩性層の下に設けられるハードコート層の干渉による反射率悪化防止、色むら防止の目的で、マット粒子として、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 $\text{TiO}_2$ 粒子等の無機化合物の粒子；架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも、上記の樹脂粒子が好ましい。

粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。

また、異なる2種以上の粒子を併用して用いてもよい。

また、防眩層のバインダ膜厚よりも小さい粒径のマット粒子が、マット粒子全体の50%未満であることが好ましい。粒度分布はコールターカウンター法により測定できるが、分布は粒子数分布に換算する。

上記粒子は、形成された防眩性層中の粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg} / \text{m}^2$ 、より好ましくは $30 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるように防眩性層に含有される。

#### 【0026】

防眩性層は、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、粒径が $100 \text{ nm}$ 以下、好ましくは $50 \text{ nm}$ 以下の無機微粒子を含有することが好ましい。

無機微粒子の具体例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、ITO等の微粒子が挙げられる。

これらの無機微粒子の添加量は、防眩性層の全重量の10～90%であることが好ましく、より好ましく20～80%である。

なお、このような微粒子は、粒径が光の波長よりも十分小さいためにヘイズの上昇が起こらず、バインダーポリマーに該微粒子が分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

#### 【0027】

前記したように、防眩性層に分散しているマット粒子を除いた成分、即ちバインダーポリマーあるいはこれに上記した粒径100nm以下の金属酸化物の微粒子成分が分散した分散体の屈折率は、1.57～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.60～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダーポリマー及び金属酸化物の微粒子の種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

#### 【0028】

防眩性層の膜厚は0.5～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、1～5 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0029】

本発明の防眩性反射防止フィルムでは、平滑なハードコート層を、必要に応じて、フィルム強度向上の目的で透明支持体と防眩性層の間に塗設してもよい。

平滑なハードコート層の膜厚は1～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、1.2～6 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

平滑なハードコート層に用いる成分は、マット粒子を用いないこと以外は防眩性層において挙げたものと同様である。

#### 【0030】

本発明の防眩性反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、前述した通り、1.38～1.49範囲にあることが好ましい。屈折率が上記範囲にあることにより、十分な反射防止性と耐傷性が両立可能となり、好ましい結果が得られる。

さらに、(B)低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが、反射防止性の点で好ましい。



## 【0031】

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \quad \dots\dots \text{数式 (I)}$$

## 【0032】

式中、 $m$ は正の奇数であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚 (nm) である。また、 $\lambda$ は波長であり、500～550 (nm) の範囲の値である。

なお、上記数式 (I) を満たすとは、上記波長の範囲において数式 (I) を満たす  $m$  (正の奇数、通常1である) が存在することを意味している。

## 【0033】

低屈折率層は、好ましくは熱硬化型または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物からなる。

上記含フッ素樹脂の硬化物は、動摩擦係数が0.03～0.15、水に対する接触角が90～120度の範囲にあることが好ましい。

硬化前の含フッ素樹脂として、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物 (例えば、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル) トリエトキシシラン等)、含フッ素ビニル単量体、および架橋性基付与のための単量体から形成される含フッ素共重合体を好ましく挙げることができる。

含フッ素共重合体が熱架橋性の官能基を有する場合、熱硬化型であり、電離放射線架橋性の官能基を有する場合、電離放射線硬化型である。

## 【0034】

上記含フッ素ビニル単量体の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類 (例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等)、(メタ) アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類 (例えばビスコート6 FM (大阪有機化学製) やM-2020 (ダイキン製) 等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられる。

上記架橋性基付与のための単量体としては、グリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する (メタ) アクリレートモノマーの他

、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388公報および特開平10-147739公報に記載されている。

## 【0035】

また上記単量体加えて、含フッ素ビニル単量体および架橋性基付与のための単量体以外の単量体を併用して形成された含フッ素共重合体を硬化前の含フッ素樹脂として用いてもよい。

併用可能な単量体には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

## 【0036】

硬化前の含フッ素共重合体を形成するために用いられる上記各単量体の使用割合は、含フッ素ビニル単量体が好ましくは20～80重量%、架橋性基付与のための単量体が好ましくは1～30重量%、併用されるその他の単量体が好ましくは0～70重量%の割合である。

## 【0037】

本発明の防眩性反射防止フィルムの低屈折率層に無機微粒子を添加することができる。これにより、硬化時の体積収縮が低減し、密着性が改善され耐擦傷性の低下が防され、さらに該無機微粒子の硬さがフィルム強度および耐擦傷性を向上させる。

## 【0038】

低屈折率層に用いられる無機微粒子としては、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、なかでも金属酸化物が特に好ましい。

金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。2種以上の金属を含む無機微粒子を用いてもよい。特に好ましい無機微粒子は、二酸化ケイ素微粒子、すなわちシリカ微粒子である。

無機微粒子の平均粒径は0.001~0.2  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.005~0.05  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一（単分散）であることが好ましい。該無機微粒子の粒径は大きすぎるとフィルムが不透明になり、小さすぎるものは凝集しやすく合成および取り扱いが困難である。

## 【0039】

無機微粒子の配合量は、低屈折率層の全重量の3~90重量%であることが好ましく、さらに好ましくは5~70重量%であり、特に好ましくは7~50重量%である。無機微粒子の添加量は多すぎるとバインダーである含フッ素共重合体成分の連続層が形成できずに脆くなり、また少なすぎると微粒子の添加効果が得られない。

## 【0040】

無機微粒子は、表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシ金属化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤等）が好ましく用いられる。無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング剤による処理が特に有効である。

## 【0041】

硬化は、塗液を塗布、乾燥後、加熱あるいは電離放射線（紫外線、電子線等）の照射によって行われ、低屈折率層が形成される。

【0042】

防眩性反射防止フィルムの低屈折率層の膜厚は、好ましくは0.05～0.2  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.08～0.12  $\mu\text{m}$ である。

【0043】

低屈折率層の屈折率を上記で特定した範囲とし、さらには上記数式（I）を満たすことは、塗布液の固形分濃度とウェット塗布量の調整によって行われる。

【0044】

以上、本発明の防眩性反射防止フィルムを構成する各層について説明した。

既に述べた如く、本発明の防眩性反射防止フィルムは、

（イ）5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が1.2%以下であり、

（ロ）好ましくは、5度入射における積分反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%以下であり、

（ハ）好ましくは、波長380nmから780nmの領域におけるCIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*、a\*、b\*値で測定したときに、それぞれ $L^* \leq 10$ 、 $0 \leq a^* \leq 2$ 、 $-5 \leq b^* \leq 2$ を満たす色味であり、そして

（ニ）好ましくは、ヘイズ値が5～15%の範囲にある。

【0045】

本発明の防眩性反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアークロート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書）により、各層を形成するための塗液を塗布し、必要に応じて、放射線照射や加熱することにより形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

## 【0046】

本発明の防眩性反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。本発明の防眩性反射防止膜は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して適用されるが、LCDの表面または内面に適用する場合は、偏光板の偏光層を保護する2枚の保護フィルムのうちの片側のフィルムとしてそのまま用いるのがより好ましい。

## 【0047】

## 【実施例】

本発明を具体的に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによっていささかも限定されて解釈されるものではない

## 【0048】

## （防眩層用塗布液Aの調製）

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）125g、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド（MP SMA、住友精化（株）製）125gを、439gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝50／50重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）5.0gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）3.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.60であった。

さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、綜研化学（株）製）10gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液を調製した。

## 【0049】

## （防眩層用塗布液Bの調製）

シクロヘキサノン104.1g、メチルエチルケトン61.3gの混合溶媒に

、エアディスパで攪拌しながら酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライトKZ-7886A、JSR（株）製）217.0g、を添加した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、綜研化学（株）製）5gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液を調製した。

#### 【0050】

（防眩層用塗布液Cの調製）

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）91g、酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライトKZ-7115、JSR（株）製）199g、および酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライトKZ-7161、JSR（株）製）19gを、52gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝54／46重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）10gを加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、綜研化学（株）製）20gを80gのメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝54／46重量%の混合溶媒に高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌分散した分散液29gを添加、攪拌した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液を調製した。

#### 【0051】

（ハードコート層用塗布液Dの調製）

紫外線硬化性ハードコート組成物（デソライトKZ-7689、72重量%、JSR（株）製）250gを62gのメチルエチルケトンおよび88gのシクロヘキサノンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。

さらにこの溶液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過してハー

ドコート層の塗布液を調製した。

【0052】

(低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(TN-049、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30重量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのMEK分散物、日産化学(株)製)8g、およびメチルエチルケトン100gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0053】

[実施例1]

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、上記のハードコート層用塗布液Dをバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmのハードコート層を形成した。

その上に、上記防眩層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5μmの防眩層を形成した。

その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。

【0054】

[実施例2]

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、実施例1と同様にしてハードコート層を形成した。

その上に、上記防眩層用塗布液Bをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5μmの防眩層を形成

した。

その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096  $\mu\text{m}$ の低屈折率層を形成した。

#### 【0055】

##### 〔実施例3〕

80  $\mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）に、実施例1と同様にしてハードコート層を形成した。

その上に、上記防眩層用塗布液Cをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5  $\mu\text{m}$ の防眩層を形成した。

その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096  $\mu\text{m}$ の低屈折率層を形成した。

#### 【0056】

##### 〔比較例1〕

80  $\mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）に、上記のハードコート層用塗布液Dをバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量300 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4  $\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。

その上に、MP SMAを全てDP HAに置き換えた以外は上記防眩層用塗布液Aと同様の防眩層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5  $\mu\text{m}$ 、屈折率1.51の防眩層を形成した。

その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096  $\mu\text{m}$ の低屈折率



層を形成した。

# 【0057】

## （反射防止膜の評価）

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

### （1）鏡面反射率および色味

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターARV-474を装着して、380～780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450～650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味を表わすCIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*値、a\*値、b\*値を算出し、反射光の色味を評価した。

### （2）積分反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターILV-471を装着して、380～780nmの波長領域において、入射角5°における積分反射率を測定し、450～650nmの平均反射率を算出した。

### （3）ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

### （4）鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にて

n=5の評価において傷が全く認められない : ○

n=5の評価において傷が1または2つ : △

n=5の評価において傷が3つ以上 : ×

### （5）接触角測定

表面の耐汚染性（指紋付着性）の指標として、光学材料を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、水に対する接触角を測定した。

## 【 0 0 5 8 】

## (6) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を 25℃、相対湿度 60% で 2 時間調湿した後、HEIDON-14 動摩擦測定機により 5mmφ ステンレス鋼球、荷重 100g、速度 60cm/min にて測定した値を用いた。

## (7) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯 (8000cd/m<sup>2</sup>) を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

蛍光灯の輪郭が全くわからない	: ◎
蛍光灯の輪郭がわずかにわかる	: ○
蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる	: △
蛍光灯がほとんどぼけない	: ×

## 【 0 0 5 9 】

表 1 に実施例および比較例の結果を示す。

表 1 に示された結果から以下のことが明らかである。

実施例 1、2、3 のいずれの防眩性反射防止フィルムも、防眩性、反射防止性に優れ、且つ色味が弱く、また鉛筆硬度、指紋付着性、動摩擦係数等の膜物性を反映する評価の結果も良好であった。

一方、比較例 1 は、防眩層の屈折率が低いため、十分な反射防止性が得られなかった。

## 【 0 0 6 0 】

【表 1】

	平均反射率		ヘイズ	鉛筆 硬度	接触角	色味	動摩擦 係数	防眩性
	鏡面	積分						
			[%]	(3H)	[度]	L*/a*/b*		
実施例								
1	1.1	2.0	8	○	103	10/1.9/1.3	0.08	◎
2	1.1	2.0	8	○	103	9/2.0/-4.0	0.08	◎
3	1.1	2.0	12	○	103	9/1.7/0.2	0.08	◎
比較例								
1	2.5	3.5	8	○	103	23/1.0/1.3	0.08	◎

## 【0061】

次に、実施例3のフィルムを用いて防眩性反射防止偏光板を作成した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有し、指紋付も良好であった。

## 【0062】

## 【発明の効果】

本発明の防眩性反射防止フィルムは、支持体上に防眩性層と低屈折率層を形成するだけで、簡便かつ安価に製造され、しかも十分な反射防止性能と耐傷性、さらには防汚性を有し、加えて色味、色むらが少ない。

さらに本発明の偏光板および液晶表示装置は、外光の映り込みが十分に防止されているため優れたコントラストが得られ、しかも防汚性、耐傷性に優れている。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。

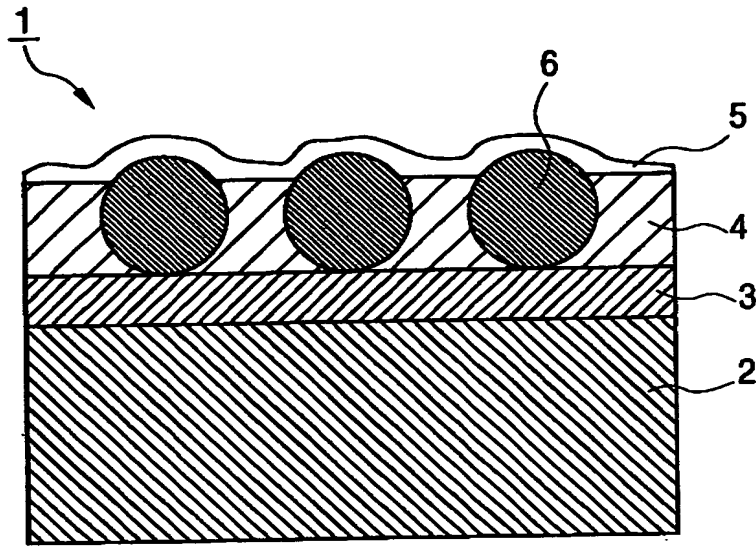
## 【符号の説明】

- 1 防眩性反射防止フィルム
- 2 トリアセチルセルロースからなる透明支持体

- 3 ハードコート層
- 4 防眩層
- 5 低屈折率層
- 6 樹脂マツト粒子

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 支持体上に防眩性ハードコート層と低屈折率層を形成するだけで、簡便かつ安価に製造可能であり、しかも優れた反射防止性能と耐傷性、さらには良好な防汚性を有し、加えて色味、色むらの少ない防眩性反射防止フィルム、並びに外光の映り込みが防止され、しかも防汚性、耐傷性に優れた偏光板及び液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 透明基材上に、防眩層と少なくとも1層の低屈折率層とがこの順序で設けられており、5度入射における鏡面反射率の450～650nmの波長領域での平均値が1.2%以下である防眩性反射防止フィルム、該フィルムを保護フィルムに用いた偏光板、及び該フィルムまたは該偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いた液晶表示装置が提供される。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社